

блюдаются изменения по крайней мере в топологической структуре и подвижности волокон, что также сопровождается усложнением характера молекулярного движения флюида.

Установлено, что особенности поведения релаксационных ЯМР параметров образцов нитратов целлюлозы с различным содержанием азота в процессах сорбции H_2O обусловлены концентрацией сорбционных центров, подвижностью молекул воды и скоростями разнообразных (магнитно-резонансных, массообменных) процессов в нитратах целлюлозы (НЦ), которые определяются исходным строением и эволюцией их капиллярно-порового пространства в процессе нитрования и(или) увлажнения. При этом при низких температурах часть молекул воды, сорбированных НЦ, сохраняет значительную подвижность независимо от влажности окружающей среды. При этом особенности их ЯМР релаксации позволили предположить, что в категорию «незамерзающей» воды могут входить не только и не столько внешние молекулы H_2O , сорбированные микропоровым пространством, но и молекулы «реликтовой» воды, первоначально возникшие, например, в результате взаимодействия гидроксильных групп различной природы по мере нитрования исходной целлюлозной цепи. Плотность последующей упаковки таких индивидуально «*фиксированных*» молекул (химически «*нейтрализованных*» и(или) *стерически* изолированных от других молекул H_2O) может определяться характером их расположения в структурно-динамическом пространстве глюкопиранозных колец, в рамках которого существуют условия для образования устойчивых водосодержащих аддуктов.

АДСОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ ПРИ АВТОКЛАВНОМ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ЦИНКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Хазиева Э.Б.^{*}, Набойченко С.С.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: khazieva05@gmail.com

LIGNOSULFONATE ADSORPTION BEHAVIOR AT AUTOCLAVE LEACHING OF ZINC CONCENTRATES

Khazieva E.B.^{*}, Naboychenko S.S.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Lignosulfonate adsorption depends significantly on solution composition: acid, Cu^{2+} and Zn^{2+} concentrations.

Образующаяся при автоклавном выщелачивании цинковых концентратов расплавленная элементарная сера покрывает минералы и образует серо-сульфидные гранулы. Решением данной проблемы стало использование поверхностно-активных веществ, устраняющих негативное влияние пленки расплавленной серы. Широкое промышленное применение при выщелачивании цинксодержащих концентратов нашли лигносульфонаты (далее ЛС).

Показатели окисления сульфидов зависят от величины адсорбции ЛС на минеральной поверхности: с ростом дозировки увеличивается скорость выщелачивания до достижения предельной величины адсорбции [1]. Установлено, что на адсорбцию ЛС на цинковом концентрате в значительной степени влияет состав растворов. Увеличение концентрации с 0 до 50 г/дм³ серной кислоты приводит к резкому снижению величины предельной адсорбции с 120 мг/м² до 82,6 мг/м² при 298 К. В кислых средах формирование монослоя происходит при более низких концентрациях ЛС. Известно, что на степень адсорбции органических компонентов влияет критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), которая может снижаться при наличии низкомолекулярных электролитов. Так, например, в работе [2] ККМ ЛС в кислой среде составила 0,3 г/дм³. В водных растворах ККМ ЛС определено равным 10 г/дм³ [3].

Добавка ионов Zn^{2+} (≈ 1 г/дм³) вызвала падение адсорбции ЛС на цинковом концентрате на 30 мг/м², но дальнейшее увеличение концентрации катионов привело к росту адсорбции до 100 мг/м² (рис. 1). Подобное действие оказывают ионы Cu^{2+} , однако их активирующее действие оказалось значительно выше. При низких концентрациях катионы могут выступать в качестве противоионов и способствовать коагуляции частиц, уменьшая доступную поверхность. Увеличение концентрации катионов приводит к образованию избыточного положительного заряда на поверхности частиц концентрата, за счет чего отрицательно заряженные молекулы ЛС адсорбируются на такой поверхности с большей эффективностью.

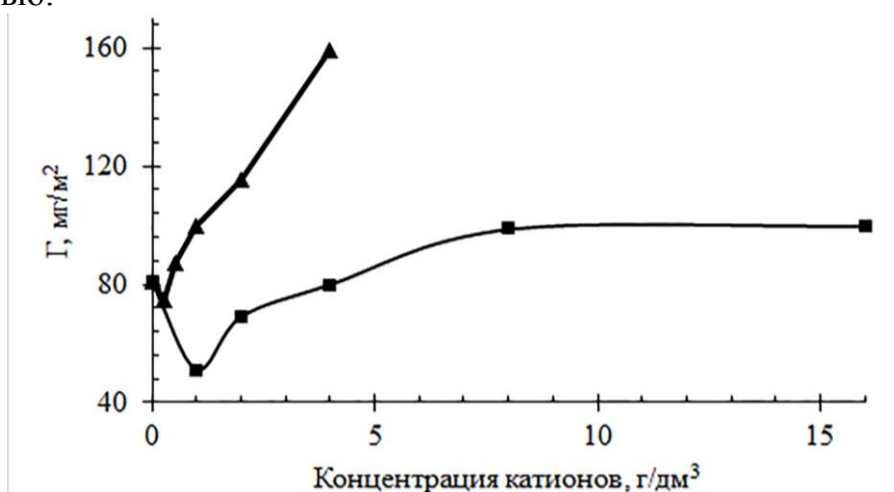


Рис. 1: Изменение адсорбции ЛС на цинковом концентрате при различных концентрациях цинка (■) и меди (▲) (393 К, $C_{H_2SO_4}=50$ г/дм³, $C_{ЛС}=170$ мг/дм³, $\tau=40$ минут)

Таким образом, среди вероятных причин снижения адсорбции можно выделить: снижение ККМ в кислых средах, агрегация частиц под действием противоионов (H^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+}).

1. Tong L., Dreisinger D., Minerals Engineering, 22, 445 (2009).
2. Owusu G., Dreisinger D.B., Hydrometallurgy, 43, 207 (1996).
3. Савицкий Д.П., Макарова К.В., Макаров А.С., Химия растительного сырья, 2, 41 (2012).

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАПИЛЛЯРНО-ПОРОВОГО ПРОСТРАНСТВА УВЛАЖНЕННЫХ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Крыницкий П.П.*, Игнашина Т.В., Суханов А.П.,
Крыницкая А.Ю., Суханов П.П.

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия

*E-mail: pavel211@yandex.ru

STRUCTURAL-DYNAMIC ANALYSIS OF THE CAPILLARY-POROUS SPACE OF THE MOISTENED CELLULOSE NITRATES OF DIFFERENT NATURE

Krynitskiy P.P.*, Ignakshina T.V., Sukhanov A.P., Krynitskaya A.Yu., Sukhanov P.P.

Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

It is shown with the help of NMR methods, that the process of water absorption more appreciably affect the topology of the source micro - and meso-porous space of the cotton cellulose nitrate structure, then the geometry of the wood cellulose nitrate polymer matrix. Intra-and interfibrillar capillary-porous spaces of wood cellulose nitrate are more attached than of nitrate cotton cellulose, and combination of the processes of nitration and moisture absorption can lead to a marked structural-dynamic hysteresis of this space.

Один из способов оценки строения и объема внутреннего пространства полимера состоит в изучении характера изменения кривых сорбции – десорбции соответствующего сорбента. При этом сорбционные процессы сопровождаются изменениями в интенсивности и характере молекулярной подвижности участвующих в них компонентов любой природы, что и определяет эффективность использования методов ЯМР релаксометрии и диффузометрии для анализа подобных явлений. Поэтому молекулярная подвижность в системе сорбент – сорбат может служить структурно-динамическим параметром, позволяющим обнаруживать геометрические и энергетические факторы, обусловленные особенно-